



AUSLEGESCHRIFT

1 277 233

Int. Cl.: C 07 c

B 01 j

Deutsche Kl.: 12 o - 5/03

12 q - 32/01

12 g - 11/46

Nummer: 1 277 233

Aktenzeichen: P 12 77 233.7-42 (C 31415)

Anmeldetag: 14. November 1963

Auslegungstag: 12. September 1968



1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, nach dem Lactone oder Lactame durch Umsetzung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und bei Normaldruck zu den entsprechenden Alkoholen oder Aminoalkoholen hydriert werden.

Die Herstellung von mehrwertigen Alkoholen durch Hydrierung von entsprechenden Sauerstoff-Ringverbindungen oder auch von Estern von Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren ist aus zahlreichen Druckschriften bekannt. Es sind hierfür bereits die verschiedenartigsten Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden. Ein Beispiel hierfür sind übliche Kupferchromitkatalysatoren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Feststellung zugrunde, daß mit einem ganz bestimmten Katalysator auf Kupferchromitbasis verbesserte Ergebnisse bei der Hydrierreaktion erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Gewinnung von Alkoholen oder Aminoalkoholen durch Hydrierung von Estern, Lactonen oder Lactamen mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der mit Barium versetztes Kupferchromit auf einem inaktiven Aluminiumoxydträger enthält.

Die speziellen Katalysatoren der Erfindung sind sehr wirksam. So können z. B. mit Kupferchromit, das mit Bariumoxyd stabilisiert ist, Umsätze von 80% oder mehr erzielt werden. Die Katalysatoren sind nicht nur vorteilhaft für die Hydrierung der genannten cyclischen Verbindungen, sondern auch für die Hydrierung von acyclischen Estern zur Herstellung der Alkohole, die der Säurekomponente des Esters entsprechen. Die gleichzeitig gebildeten Alkohole entsprechen der Alkoholkomponente des Esters. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden bisher niemals für diese Reaktion vorgeschlagen.

Der Acylanteil der zu hydrierenden Verbindungen kann von einer ein- oder mehrwertigen aliphatischen gesättigten Säure mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen abgeleitet sein. In den acyclischen Estern kann die Alkoholkomponente von einem ein- oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol abgeleitet sein, der die gleiche oder eine andere Zahl von Kohlenstoffatomen enthält als der Acylanteil des Moleküls, z. B. 1,6-Hexandiol, n-Hexanol, Cyclohexanol, 1,4-Butandiol, n-Octanol od. dgl. Geeignet sind Lactone oder Lactame mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Butyrolacton, γ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton und ϵ -Caprolactam. Der Lactonring kann gegebenen-

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminoalkoholen

Anmelder:

Celanese Corporation of America,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald
und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte,
5000 Köln 1, Deichmannhaus

Als Erfinder benannt:

Coy Huborn Hood,
Hopkins Wade Tatum,
Clarkwood, Tex. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 16. November 1962
(238 277)

2

falls Substituenten enthalten, die keinen Wasserstoff aufnehmen. Die Erfindung umfaßt die Hydrierung von Estern mit Hydroxylgruppen am Acylanteil des Moleküls, z. B. 1,6-Hexandiol, Mono- oder di-(oxycaproat), und Aminoester, z. B. Hexyl-(6-amino)-caproat.

Das Verfahren wird durchgeführt, indem die zu hydrierenden Verbindungen und Wasserstoff in einen Reaktor eingeführt werden, der bei erhöhter Temperatur, z. B. 200 bis 350° C, vorzugsweise 250 bis 290° C, und bei Überdruck, z. B. 70 bis 840 atü, vorzugsweise 260 bis 350 atü, gehalten wird. Die Katalysatoren auf Basis von Kupferchromit werden auf inaktivem Aluminiumoxyd als Träger aufgebracht, wobei als Aluminiumoxyd vorzugsweise ein zwischen etwa 1000° C und dem Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds calciniertes Aluminiumoxydhydrat verwendet wird. Die Hydrierung kann mit oder ohne Lösungsmittel kann mit der zu hydrierenden Verbindungsmittel sind Dioxan, Butanol und Äthanol. Das Lösungsmittel kann mit der zu hydrierenden Verbindung gemischt werden, z. B. bei 100 bis 150° C, worauf das Gemisch in einem geschlossenen Gefäß beispielsweise auf 190° C erhitzt und dann in den Hydrierreaktor eingeführt wird. Das Verhältnis von Lösungsmittel zu Ester kann beispielsweise 1 : 4 bis

2:1 betragen und liegt vorzugsweise bei etwa 1:1. Bei diesen Vorwärmtemperaturen wird ohne Rücksicht darauf, ob ein Lösungsmittel verwendet wird oder nicht, die Reaktionsmasse durch die Reaktionswärme gewöhnlich auf eine Temperatur bis zu etwa 245 bis 250° C gebracht, während der für die Hydrierung erforderliche Druck durch den zugeführten Wasserstoff erzeugt wird.

Die Hydrierreaktion kann in einem fest angeordneten, überfluteten Katalysatorbett, einem suspendierten Katalysatorbett oder einem Rieselbett durchgeführt werden. Bei einem fest angeordneten, überfluteten Katalysatorbett liegen die Katalysatorteilchen in granulierter Form oder anderer, verhältnismäßig großer Form vor, während die zu hydrierende Verbindung und ein etwa verwendetes Lösungsmittel eine kontinuierliche Flüssigphase bilden, die den Katalysator vollständig überflutet. Bei einem fest angeordneten Rieselbett sind die Katalysatorteilchen im allgemeinen granuliert und verhältnismäßig fest angeordnet, während die zu hydrierende Verbindung und ein etwa verwendetes Lösungsmittel von oben dem Bett zugeführt werden und eine verhältnismäßig disperse Phase bilden. Ein suspendiertes Katalysatorbett besteht aus pulverförmigem Katalysator einer Teilchengröße von beispielsweise etwa 60 μ oder weniger, der in der Flüssigphase suspendiert ist. Die Zuführung der Flüssigkeit erfolgt gewöhnlich beim Suspensionsbett von unten, beim Rieselbett von oben und beim überfluteten Katalysatorbett von oben oder unten, wobei das letztere bevorzugt wird. In jedem Fall wird die Gasphase von unten in das Katalysatorbett eingeführt.

Bei Verwendung von Hydrierkatalysatoren auf Kupferbasis kann eine Lebensdauer des Katalysators

erreicht werden, die mehr als 100 kg, z.B. 200 kg Hydrierprodukt pro kg Katalysator entspricht.

In dem folgenden Beispiel beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel

Ein Gemisch von Estern, das bei der Veresterung von Säuren aus der partiellen Oxydation von Cyclohexan mit 1,6-Hexandiol erhalten worden war, wird bei 300° C und etwa 280 atü über einen Kupfer-Barium-Chromit-Katalysator auf $\frac{1}{8}$ " oder $\frac{1}{4}$ " Aluminiumoxyd geleitet. Der Katalysator liegt dabei in einem Rieselbettreaktor vor, in den das Estergemisch mit einer Geschwindigkeit von 6,0 lbs/Std/ft³ geleitet wird. Der Katalysator ist dabei in an sich bekannter Weise hergestellt worden, wobei der Träger mit einer 30gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung der Nitrate oder Acetate der Metalle in den erforderlichen Verhältnissen imprägniert und dann die Metalle in der Form ihrer Hydroxyde durch Eintauchen des imprägnierten Trägers in wäßrige Natriumhydroxydlösung ausgefällt werden. Nachdem der Träger praktisch von Natriumsalzen und seinem Alkaligehalt freigeschrieben ist, wird er getrocknet. Die Hydroxyde werden dann zu den Oxyden calciniert, indem der behandelte Katalysator für 4 bis 6 Stunden bei 500° C gehalten wird. Wenn eine höhere Beladung des Trägers mit den Metallen gewünscht wird, kann diese Imprägnierbehandlung wiederholt werden. Maximale Mengen von 5 Gewichtsprozent sind jedoch bevorzugt, da höhere Mengen zur Erosion des eingesetzten Metalls führen. Der Katalysator wird dann zum Einsatz langsam mit Wasserstoff im Reaktor erhitzt.

Versuch	Katalysator-Gemisch			Aluminiumoxydträger	Endprodukt		
	CuO	Cr ₂ O ₃	BaO		umgewandelter Ester	leichter Anteil	Wasser
Gewichtsprozent				Gewichtsprozent			
1	1,5	2,0	0,8	inaktiv	98	17	1,7
2	1,5	2,0	0,8	inaktiv	97	15	2,0
3	5	5	2	aktiv	90	48	4,0
4	2	5	2	aktiv	44	46	2,8
5	9	9	1	keines	90	41	3,0

In einem weiteren Reihenversuch wird ein entsprechender Katalysator auf inertem Aluminiumoxyd eingesetzt. Bei gleichem Ausgangsmaterial werden 86 % Umwandlung mit nur 2,2 % leichten Anteilen und einem zu vernachlässigenden Wasserbetrag erhalten, während die Verwendung von aktivem Aluminiumoxyd nur zu einer Umwandlung von 18 % mit nicht weniger als 39 % leichten Anteilen führt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminoalkoholen durch Hydrierung von Estern, Lactonen oder Lactamen mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, d a d u r c h

gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der mit Barium versetztes Kupferchromit auf einem inaktiven Aluminiumoxydträger enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ester Acylester von Alkoholen oder Aminoalkoholen verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Auslegeschriften Nr. 1 034 165, 1 023 750, 1 008 273;
USA.-Patentschriften Nr. 2 686 817, 2 750 429;
Angewandte Chemie, 67 (1955), S. 321;
Kunststoff Rundschau, 1958, S. 340, 341.